

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-025788

(43)Date of publication of application : 27.01.1995

(51)Int.Cl.

C07C 39/16  
C07C 37/82  
// C07B 61/00

(21)Application number : 05-168803

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD  
TSUKISHIMA KIKAI CO LTD

(22)Date of filing : 08.07.1993

(72)Inventor : KODAMA MASAHIRO  
SAKAKIBARA YASUKURA  
TAKEGAMI KEIZO  
SUDA HIDEKI

### (54) PRODUCTION OF HIGHLY PURE BISPHENOL A

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce the highly pure bisphenol A from the adduct crystals of bisphenol A to phenol.

CONSTITUTION: A method for producing highly pure bisphenol A comprises reacting phenol with acetone in the presence of an acid catalyst, crystallizing the bisphenol A-phenol adduct from the phenol solution of the produced bisphenol A, separating the produced crystals from the solution, and furthermore subjecting the crystals to dissolution, crystallization, and solid-liquid separation operations once to plural times.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the NCIP, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 04:02:45 JST 07/06/2005

Dictionary: Last updated 10/12/2004 / Priority: 1. Chemistry

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] Crystallization of the addition product of bisphenol A and a phenol is carried out from the phenol solution of bisphenol A obtained by making a phenol and an acetone react under existence of an acid catalyst. In the manufacture method of bisphenol A of removing a phenol from a solid-state component after the solid liquid separation of the generated slurry The manufacture method of high grade bisphenol A characterized by repeating the operation which carries out solid liquid separation of a slurry after dissolving and carrying out crystallization of the addition product of bisphenol A and a phenol with a phenol content solution once [ at least ] further before clearance of the after [ solid liquid separation ] phenol of a slurry.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the method of manufacturing high grade bisphenol A from the phenol solution of bisphenol A equivalent to 2 and 2-screw (4-hydronalium KISHIRU phenyl) propane. It is related with the manufacture method of high grade bisphenol A which repeats operation of the dissolution of the phenol addition product of bisphenol A, crystallization, and solid liquid separation in more detail.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] Although bisphenol A is widely used as main raw materials, such as an epoxy resin and polycarbonate resin, for the quality improvement demanded in the special use of these resin, bisphenol A of a high grade is needed. As one of the special use of this, the need as an optical material grows, for example in polycarbonate resin in recent years, and supply of bisphenol A of a high grade is demanded by colorlessness more than before.

[0003] Although bisphenol A makes an acetone and a phenol usually react under existence of

an acid catalyst and is manufactured industrially. When a catalyst carries out remains mixture into resultant bisphenol A, in spite of having the operation which disassembles bisphenol A, perfect or the technology which carries out separation clearance is not in an as much as possible minute amount about this, and development of this technology has been desired strongly. How (JP,H1-211543,A) to carry out contact neutralization of the liquefied resultant as a method of solving the above-mentioned object conventionally with the weak base nature ion exchange resin which has a pyridyl group, The phenol addition product crystal of bisphenol A obtained by crystallization operation is dissolved. Are based on the chemical preparation of the residual acid catalyst in the mother liquor which separated the phenol addition product crystal of other bisphenol A of the method (JP,49-1543,A number) of making weak base nature ion exchange resin and strong acid nature ion exchange resin contacting. The reuse disposition upper part method (JP,1-156937,A, this 2- 72131, this 2- 72133, this 2- 25437, this 2- 121940, this 4- 117341) of this mother liquor etc. is indicated. However, these methods are the treatment methods using a chemical reaction, they need regeneration of ion exchange resin, and operation of exchange continuously, and new problems, such as mixing of the salt to the inside of a product and mixing of the basic matter eluted from ion exchange resin for neutralization, generate them. Furthermore, the impurity which are various subproducts accompanying a reaction besides an acid catalyst also needs clearance of this impurity in order to act on coloring of bisphenol A etc. directly indirectly.

[0004]

[Problem to be solved by the invention] When [ therefore, ] the object of this invention does not adopt the clearance method accompanied by a chemical reaction like before. It is in finding out the manufacture method of high grade bisphenol A that the acid catalyst and other impurities which were kept from generating the new problem accompanying a chemical reaction and which remain in the crystallization object of the phenol addition product of bisphenol A are thoroughly removable even in an as much as possible minute amount.

[0005]

[Means for solving problem] If this invention person etc. dissolves and performs crystallization of this addition product, and solid liquid separation continuously with a phenol solution further after the crystallization of the phenol addition product of bisphenol A, and solid liquid separation as a result of inquiring wholeheartedly that this technical problem should be solved. It found out that the phenol addition product of bisphenol A with high purity could be obtained, and bisphenol A of a high grade could be obtained by from now on separating a phenol, and this invention was completed. Namely, the summary of this invention carries out crystallization of the addition product of bisphenol A and a phenol from the phenol solution of bisphenol A obtained by making a phenol and an acetone react under existence of an acid catalyst. In the manufacture method of bisphenol A of removing a phenol from a solid-state component after

the solid liquid separation of the generated slurry It is in the manufacture method of high grade bisphenol A which repeats the operation which carries out solid liquid separation of a slurry, after dissolving and carrying out crystallization of the addition product of bisphenol A and a phenol with a phenol content solution once [ at least ] further before clearance of the after [ solid liquid separation ] phenol of a slurry. The content of this invention is hereafter explained to details.

[0006] In manufacturing bisphenol A, as a reaction catalyst in the case of manufacturing the phenol addition product of bisphenol A from the resultant of a phenol and an acetone, an acid catalyst is the most common and a hydrochloric acid and acid ion exchange resin are specifically used. A part of these catalyst components [ at least ] are eluted in the phenol solution of the resultant of a phenol and an acetone, it shifts into the liquid of the phenol addition product crystallization slurry of bisphenol A, and a part brings a result intermingled in the phenol addition product crystal layer of above-mentioned bisphenol A.

[0007] Therefore, the phenol solution of the resultant of this phenol and an acetone is usually moved to a crystallizing process by solution form or the shape of a slurry through a decatalyst process, an unreacted object recovery process, a concentration step, etc. Although not necessarily limited especially as the crystallization method within a crystallization tub, the direct cooling method for taking an evaporation crystallizing process and an external circulation heat exchanger, or the indirect cooling method by jacket activity is the most common.

[0008] As for the resultant content feed liquid of a phenol and an acetone transported to a crystallization tub, it is desirable that it is low temperature as much as possible in respect of crystallization efficiency, and it is desirable to install a pre cooler in the crystallization tub preceding paragraph. However, since transport operation becomes difficult if feed liquid has the deposit with addition product crystal grain of bisphenol A and a phenol superfluous anyway of solution form or the shape of a slurry, as for the deposit with the superfluous above, avoiding is desirable. [ the bisphenol A concentration in the liquid fed by the crystallization tub ] The size of the phenol addition product crystal of bisphenol A generated by crystallization operation, On control of the impurity concentration involved in this addition product generation, although it is desirable to control in about 10 to 50% of the weight of the range, the crystal recovery at the time of crystallization operation of the addition product in an after process is so high that the concentration of bisphenol A is high, of course. As for the phenol addition product crystal concentration of bisphenol A by the crystallization operation in a crystallization tub, it is desirable to control in about 10 to 50% of the weight of the range. The recovery of this addition product improves, so that this concentration is high, and although it is natural, if concentration becomes high, it generates and is not desirable [ an advantageous thing / that evil, for example, the buildup of piping transport resistance based on a raise in slurry concentration etc., ]. Usually, it is preferably controlled to about 20 to 30% of the weight ten to 40% of the

weight.

[0009] Although the operating temperature of a crystallization tub is influenced by the bisphenol A concentration and slurry concentration of the above-mentioned feed liquid and it is chosen in consideration of these, 20-80 degrees C is usually more preferably controlled by 30-70 degrees C. In this case, although the solubility of bisphenol A in the mother liquor of a slurry is made to increase and crystallization yield is reduced, if it passes over a high operating temperature at low temperature, the piping transport by viscosity buildup of a slurry becomes difficult, and is not [ both ] desirable [ operating temperature ].

[0010] Although temperature operation of the above-mentioned crystallization tub is equivalent to said indirect cooling method, when taking the direct cooling method by evaporation crystallization, few [ as much as possible ] directions of the moisture in the mother liquor of a slurry are good, but it is about at most 5 to 15 % of the weight, and less than it is desirable. Since lifting of moisture leads to buildup of the solubility of bisphenol A to the mother liquor of a slurry, few moisture contents are so desirable that there are. When taking this direct cooling method, it is difficult to bring the above-mentioned moisture to 0% of the weight close, but it is also possible to bring moisture to 0% of the weight close in the case of said indirect cooling method, and to suppress the dissolution loss of bisphenol A to the minimum. Although the concentration of the impurity introduced into the crystallization tub is an important element which affects the description of the phenol addition product crystal of slurry viscosity or bisphenol A, it will not be restrained especially if it is the range which does not check crystallization of this addition product. Although the way near 0 % of the weight or this, of course is the most desirable, it is desirable to usually manage many to 30 or less % of the weight preferably 50% of the weight in a total amount.

[0011] The slurry solution which consists of a phenol addition product crystal of a mother liquor and bisphenol A which is the phenol solution of bisphenol A pass the above-mentioned crystallizing process is supplied to a solid-liquid-separation process. Especially if usually used as a solid-liquid-separation device used in this process, it will not be restricted, but a belt filter, a drum filter, a tray filter, a centrifuge, etc. are used. That by which the sheet-like filtering medium represented by the filter cloth is prepared in these filter surfaces is desirable. But the metal or the porous body made from a ceramic which consists of a penetration hole of a minute diameter is also used preferably. Although not limited especially as a class of solid-liquid-separation device like the above, the thing of the type which solid liquid separation can be carried out, can sprinkle a penetrant remover over the generated crystal layer surface, and can wash this crystal layer is desirable. Between the surface of a crystal layer or a crystal layer etc. is because the impurity and a small amount of acid catalysts which exist in the outside of a crystal are removable as much as possible. A well-known method can adopt solid-liquid-separation operation as it is, and it can use separating power, such as gravity, reduced

pressure force, a centrifugal force, and surface tension using capillarity.

[0012] The solid-state component which it was filtered and was deposited on the filter surface of a solid-liquid-separation device and which makes a principal component the phenol addition product crystal of bisphenol A is given to washing by a penetrant remover. As a penetrant remover, the solution in which bisphenol A was dissolved is also preferably used for phenol, water, and water-phenol mixed liquor or these. However, since washing operation tends to be accompanied by remelting of a washed object, the phenol solution near the saturation or saturation of bisphenol A can use it preferably also from the object which suppresses this dissolution loss to the minimum. In addition, continuous, when a crystal raises a jam up ball to a filtering medium -- although it is necessary to perform washing operation intermittently or periodically In this case, the various above-mentioned penetrant removers are used, when solvent power is required, phenol, water, and water-phenol mixed liquor is used, but when it is not necessary to dissolve, an effect also with equivalent also injecting the saturation phenol solution of low bisphenol A of said solvent power etc. can be acquired. Since remelting, recrystallization, and re-solid liquid separation are performed so that it is not necessary to prepare and this invention may be later described especially as a penetrant remover, the mother liquor obtained at the solid-liquid-separation process can use it preferably, and the activity of the mother liquor especially in the next solid-liquid-separation process is the most efficient, and desirable. Although more ones of a good thing are natural in respect of washing efficiency, the amount of the penetrant remover used by a cleaning process has a maximum naturally from a viewpoint of the remelting loss of a crystal, circulation of a penetrant remover, recovery, and a re-activity, and its about 0.1 to 10 times of the amount of crystals are usually the most efficient on weight criteria.

[0013] Unlike a conventional method, the phenol addition product crystal of bisphenol A obtained at the first solid-liquid-separation process in this invention is again moved to at least 1 time of the repetition process of a dissolution process, a crystallizing process, and a solid-liquid-separation process. The impurity incorporated by the repetition of these processes in the phenol addition product crystal of bisphenol A carries out sequential reduction, and goes. The same thing as the saturation phenol solution of other bisphenol A of liquid [ which is used in said solid-liquid-separation process as a solution of this remelting operation ] for washing, i.e., phenol, water, and water-phenol mixed liquor can be used. In this case, although melting capacity originally does not have it, if it is used heating, it will also produce the remelting force, and since the phenol saturated solution of bisphenol A moreover also has few dissolution losses of bisphenol A at the time of crystallization, it is efficient. When repeating crystallization operation in multistage like this invention in whole process, it is most efficient to use the mother liquor obtained as a solution used here at the next process or the solid-liquid-separation process in the latter part near it or the crystal penetrant remover in this solid-liquid-separation

process.

[0014] Although remelting of a crystal is performed as mentioned above, the first crystallization, solid liquid separation, the method used for remelting, conditions, equipment, etc. can use re-crystallization, re-solid liquid separation, the method used for the third-time dissolution, conditions, equipment, etc. as it is. In addition, some liquid including the impurity collected as a mother liquor at the solid-liquid-separation process of the above-mentioned beginning and a remains acid catalyst carries out alkalinity solution treatment, lessens an impurity, and a circulation activity is carried out as first acetone phenol reactional solvent. As the return point of the mother liquor by solid liquid separation, thus, the remelting process of the above-mentioned preceding paragraph story or a beforehand stage, Any of an acetone phenol reaction process besides the cleaning process of re-solid liquid separation, a decatalyst process, an unreacted object recovery process, and a concentration step are sufficient, and when it returns upstream of a decatalyst process, there is an advantage that lifting of remains catalyst concentration based on the concentration at the time of a circulation activity can be controlled. Moreover, in order to prevent concentration-ization of an impurity or a remains acid catalyst in the circulation activity of a mother liquor, the purge style which discharges a part of this circulating flow out of a system is made, and processing separately is efficient and it may be adopted suitably. It is desirable to collect bisphenol A economically contained in this purge style, and there are crystallization, distillation, decomposition by a cleavage reaction, etc. as the recovery method. Moreover, it is also possible to aim at improvement in recovery combining these operations.

[0015] Next, it is process drawing, with the manufacture method concerning this invention is explained. Drawing 1 is process drawing of two-step crystallization showing one example of the high grade bisphenol A manufacture method concerning this invention. Each block shows each process, an arrow shows the mass transfer between each process, or the flow of operation, and the inside of a parenthesis shows the liquid separated by various partition processes, and its purpose of use. At the process of a reaction (1), the reaction of a phenol and an acetone under acid-catalyst existence A line crack, It moves to the process of the next concentration (1), when a hydrochloric acid is used for an impurity and the above-mentioned acid catalyst here, concentration by evaporation of the hydrochloric acid, other phenols [ water, ], etc. is performed, and a resultant is fed as a solution or a slurry by the crystallization tub to which crystallization (1) is performed. The phenol addition product crystal of bisphenol A is separated from a mother liquor at the process of after-end solid liquid separation (1), and crystallization operation moves to the process of re-dispersion (1).

[0016] A distributed process and a subsequent solid-liquid-separation process are processes taken if needed, it does not make to dissolve a crystal into the object, but it is the object to remove the impurity which adheres mainly to the surface, and the essential object of this

invention called manufacture of a high grade bisphenol is attained much more effectively. Of course, if desired product purity is attained without such impurity clearance, it will be promptly moved to remelting of a crystal. [ the phenol addition product crystal of distributed bisphenol A / a solid-liquid-separation (2) process ] like the process of solid liquid separation (1) More, it dissociates from a mother liquor, the crystal of a high grade is moved to the process of the next dissolution (1), and it dissolves here, and it distributes also in a solvent and the impurity under crystal receives re-crystallization operation in the process of the re-crystallization (1) which continues in this state. This crystallization will be performed more in the state of a high grade. It moves to the process of the following solid liquid separation (3) after re-crystallization, a crystal is divided into said this appearance with a mother liquor, and, as for this crystal, the phenol addition product of bisphenol A is heated to the decomposition temperature of this addition product at the process of melting (1). However, in this melting process, in order to usually prevent this decomposition, after being carried out under application of pressure and moving to the following dephenolated (1) process, a phenol is separated from bisphenol A, but at a granulation (1) process, bisphenol A is made into the pellet as a product or a partly finished product, and is discharged.

[0017] Next, it explains that the mother liquor produced at each process of solid liquid separation flows. However, this flow does not limit the range of this invention. The mother liquor obtained at the process of solid liquid separation (1) is returned and re-used for the process of a reaction (1), after alkali (NaOH) treatment is carried out. The mother liquor obtained at the process of solid liquid separation (2) is used as a penetrant remover of the process of solid liquid separation (1), and the mother liquor separated at the process of solid liquid separation (3) is re-used as re-dispersion (1) and liquid for washing of each process of solid liquid separation (2). The phenol (or phenol water) obtained by having evaporated in concentration (1) on the other hand is used as a raw material at the solvent of the dissolution (1), the penetrant remover of solid liquid separation (3), or the process of a reaction (1). In addition, as a raw material of this reaction (1), melting and the phenol separated at the dephenolated process are also used effectively.

[0018] In the above-mentioned explanation, although it went into the melting process of the crystal promptly after the process of solid liquid separation (3), this invention of not being limited to this is natural, and may repeat the process of dissolution (1) re-crystallization (1) solid liquid separation (3) again.

[0019] Although the resultant of the process of a reaction (11) that drawing 2 is what shows the conventional bisphenol manufacturing process moves to a concentration step (11) and concentration by evaporation of an impurity, the hydrochloric acid of a catalyst, the other phenols of water, etc. is performed here Since it is completely [ the used catalyst ] difficult to remove to an as much as possible small quantity, it is neutralized at the process of



neutralization (11) and the whole is moved to the process of crystallization (11). Thus, the obtained slurry is divided into a crystal and a mother liquor at the process of solid liquid separation (11), melting of the crystal is carried out at a melting (11) process, and after separating into bisphenol A and a phenol at the continuing dephenolated (11) process, bisphenol A serves as a product or a partly finished product by a granulation. The mother liquor obtained at the concentration (11) process and the solid-liquid-separation (11) process is returned and reused by the process of a reaction (11). Moreover, the phenol separated at the dephenolated (11) process is used for the penetrant remover of a solid-liquid-separation (11) process.

[0020] Next, an example explains this invention.

[Working example]

(EXAMPLE) The phenol and the acetone were mixed, the hydrochloric acid was added to this, and the condensation reaction was performed at 65 degrees C for 4 hours. Reaction generation liquid was distilled and the phenols of a hydrochloric acid, water, and some were collected from the overhead. The presentation of a bottom material is shown below.

Bisphenol A 32.0 % of the weight Isomer of bisphenol A (o, p object) 25000 ppm Other impurities 11000 ppm Phenol The phenol solution of this bisphenol A was neglected in the state where it cooled to 55 degrees C, 64.4% of the weight for 2 hours. The solution had changed into the slurry state containing the phenol addition product of bisphenol A. Suction filtration of this was carried out with the filter, the obtained crystal was washed by the phenol, and crystal sample (b) was created. Crystal sample (b) was fused at 165 degrees C, the phenol was distilled off under reduced pressure, and bisphenol A was obtained. The impurity concentration and the hue (it displays by APHA No. of the HAZEN color number) of this bisphenol A are shown below.

The isomer of bisphenol A (o, p object) 1200 ppm Other impurities 520 ppm Melting color 80 (APHA)

[0021] Phenol 100g was added to 100g of phenol addition product crystals of bisphenol A obtained in the process which creates the above-mentioned crystal sample (b), and it warmed and dissolved in 95 degrees C. When the phenol solution of this bisphenol A was neglected in the state where it cooled to 55 degrees C for 2 hours, this solution had changed into the slurry state including the phenol addition product crystal of bisphenol A. Suction filtration of this was carried out, the obtained crystal was washed by the phenol, and crystal sample (b) was created. Crystal sample (b) was fused at 165 degrees C, the phenol was distilled off under reduced pressure, and bisphenol A was obtained. The impurity concentration and the hue of this bisphenol A are shown below.

The isomer of bisphenol A (o, p object) 180 ppm Other impurities 100 ppm Melting color 10 (APHA)

[0022] (Heat deterioration test) Sample (b) (b) of two kinds of bisphenol A obtained in the example was heated by 180 degrees C of \*\*\*\*\* for 3 hours. The impurity concentration and the hue of bisphenol A after heating were measured, and the difference before and behind heating (change) was searched for.

Sample (b) (b)

The isomer of bisphenol A (o, p object)

\*\*\*\*\* (ppm) 200 50 Increase (ppm) in other impurities 9700 120 Increase (APHA) in a melting color 220 40 [0023]

[Effect of the Invention] Although bisphenol A of \*\*\*\*\* is not promptly obtained from the phenol addition product crystal of bisphenol A obtained by refining the reaction liquid obtained by making a phenol and an acetone react under existence of an acid catalyst After separating this addition product crystal, when remelting, re-crystallization, and re-solid liquid separation were repeated two or more [ 1 to ] times, bisphenol A of the high grade came to be obtained from the phenol addition product crystal of bisphenol A.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-25798

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

| (51) IntCl <sup>6</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------|-------|---------|-----|--------|
| C 0 7 C 39/16           |       | 9159-4H |     |        |
| 37/82                   |       | 9159-4H |     |        |
| // C 0 7 B 61/00        | 3 0 0 |         |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

|           |                |          |                                              |
|-----------|----------------|----------|----------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平5-168803    | (71) 出願人 | 000183657<br>出光石油化学株式会社<br>東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 |
| (22) 出願日  | 平成5年(1993)7月8日 | (71) 出願人 | 000165273<br>月島機械株式会社<br>東京都中央区佃2丁目17番15号    |
|           |                | (72) 発明者 | 児玉 正宏<br>千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油<br>化学株式会社内      |
|           |                | (72) 発明者 | 耕原 保康<br>千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油<br>化学株式会社内      |
|           |                | (74) 代理人 | 弁理士 大谷 保                                     |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度ビスフェノールAの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ビスフェノールAとフェノールとの付加物結晶からえられるビスフェノールAの純度をあげること。

【構成】 フェノールとアセトンとを酸触媒の存在下に反応させ得られるビスフェノールAのフェノール溶液からビスフェノールAのフェノール付加物結晶を晶析させ、固液分離した後、更にこの結晶を溶解、晶析、固液分離操作を1乃至複数回繰り返すことによる高純度ビスフェノールAの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸触媒の存在下にフェノールとアセトンとを反応させて得られるビスフェノールAのフェノール溶液からビスフェノールAとフェノールの付加物を晶析させ、生成したスラリーの固液分離後、固体成分からフェノールを除去するビスフェノールAの製造方法において、スラリーの固液分離後フェノールの除去前に、更に少なくとも1回、ビスフェノールAとフェノールの付加物をフェノール含有溶液で溶解し、晶析させた後スラリーの固液分離をする操作を繰り返すことを特徴とする高純度ビスフェノールAの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに相当するビスフェノールAのフェノール溶液から高純度ビスフェノールAを製造する方法に関する。より詳しくは、ビスフェノールAのフェノール付加物の溶解、晶析及び固液分離の操作の繰り返しを行う高純度ビスフェノールAの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 ビスフェノールAはエポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂等の主原料として広く用いられているが、これら樹脂の特殊用途において要求される高品質化のためには高純度のビスフェノールAが必要になる。この特殊用途の一つとして、例えばポリカーボネート樹脂においては近年光学材料としての需要が増大し、従来以上に無色で高純度のビスフェノールAの供給が要求されている。

【0003】 ビスフェノールAは工業的には通常アセトンとフェノールを酸触媒の存在下で反応させて製造されるが、反応生成物ビスフェノールA中に触媒が残留混在した場合はビスフェノールAを分解する作用を持つにもかかわらず、これを完全又は可及的微量に分離除去する技術はなく、この技術の開発が強く望まれてきた。従来、上記目的を解決する方法として、液状反応生成物をシリル基を有する弱塩基性イオン交換樹脂と接触中和させる方法(特開平1-211543号)、晶析操作で得られたビスフェノールAのフェノール付加物結晶を溶解し、弱塩基性イオン交換樹脂と強酸性イオン交換樹脂に接触させる方法(特開昭49-1543号)の他ビスフェノールAのフェノール付加物結晶を分離した母液中の残存酸触媒の化学的処理による、該母液の再利用性向上方法(特開平1-156937、同2-72131、同2-72133、同2-25437、同2-121940、同4-117341)等も開示されている。しかし、これらの方法は化学反応を利用した処理方法であり、絶えずイオン交換樹脂の再生、交換の操作が必要であり、製品中への塩の混入、中和用イオン交換樹脂から溶出する塩基性物質の混入といった新たな問題が発生す

る。更に、酸触媒の他、反応に伴う各種副生成物である不純物はビスフェノールAの着色等に直接間接に作用するため、この不純物の除去も必要である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の目的は従来のような化学的反応に伴う除去方法を採用しないことにより、化学反応に伴う新たな問題を発生しないようにした、ビスフェノールAのフェノール付加物の晶析物中に残留する酸触媒その他の不純物を完全にまたは可及的微量にまで除去することができる高純度ビスフェノールAの製造方法を見出すことにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等はこの課題を解決すべく鋭意研究をした結果、ビスフェノールAのフェノール付加物の晶析、固液分離後、更にフェノール溶液で溶解し、続いて該付加物の晶析、固液分離を行えば、純度の高いビスフェノールAのフェノール付加物を得ることができ、これからフェノールを分離することにより高純度のビスフェノールAを得ることができることを見だし、本発明を完成した。即ち、本発明の要旨は酸触媒の存在下にフェノールとアセトンとを反応させて得られるビスフェノールAのフェノール溶液からビスフェノールAとフェノールの付加物を晶析させ、生成したスラリーの固液分離後、固体成分からフェノールを除去するビスフェノールAの製造方法において、スラリーの固液分離後フェノールの除去前に、更に少なくとも1回、ビスフェノールAとフェノールの付加物をフェノール含有溶液で溶解し、晶析させた後スラリーの固液分離をする操作を繰り返す高純度ビスフェノールAの製造方法にある。以下、本発明の内容を詳細に説明する。

【0006】 ビスフェノールAを製造するにあたり、フェノールとアセトンの反応生成物からビスフェノールAのフェノール付加物を製造する場合の反応触媒としては、酸触媒が最も一般的であり、具体的には塩酸とか酸性イオン交換樹脂が使用される。これら触媒成分の少なくとも一部は、フェノールとアセトンの反応生成物のフェノール溶液中に溶出し、ビスフェノールAのフェノール付加物晶析スラリーの液中に移行し、一部は上記ビスフェノールAのフェノール付加物結晶層の中に混在する結果となる。

【0007】 従って通常は、このフェノールとアセトンの反応生成物のフェノール溶液は脱触媒工程、未反応物回収工程、濃縮工程等を経て溶液状またはスラリー状で晶析工程に移される。晶析槽内での晶析方法としては特に限定されるわけではないが、蒸発晶析工程をとる直接冷却法及び外部循環熱交換器またはジャケット使用による間接冷却法が最も一般的である。

【0008】 晶析槽に移送されるフェノールとアセトンの反応生成物含有フィード液は、晶析効率の点で可及的に低温であることが望ましく、晶析槽前段にプレクーラ

一を設置することが好ましい。しかし、フィード液は溶液状またはスラリー状のいずれにしてもビスフェノールAとフェノールの付加物結晶粒の過剰の析出があつては輸送操作が困難になるので、上記過剰の析出は避けることが望ましい。晶析槽にフィードされる液中のビスフェノールA濃度は、晶析操作により生成するビスフェノールAのフェノール付加物結晶の大きさとか、該付加物生成に巻き込まれる不純物濃度の制御上、10～50重量%程度の範囲に制御することが好ましいが、勿論ビスフェノールAの濃度が高いほど後工程における付加物の晶析操作時の結晶回収率は高い。晶析槽における晶析操作によるビスフェノールAのフェノール付加物結晶濃度は、10～50重量%程度の範囲に制御することが好ましい。この濃度は高い程該付加物の回収率は向上し、有利であることは当然であるが、濃度が高くなればその弊害例えば、高スラリー濃度化に基づく配管輸送抵抗の増大等が発生し好ましくない。通常は10～40重量%、好ましくは20～30重量%程度に制御される。

【0009】晶析槽の操作温度は上記フィード液のビスフェノールA濃度及びスラリー濃度により左右され、これらを考慮して選ばれるが、通常は20～80℃、より好ましくは30～70℃に制御される。この場合、高い操作温度はスラリーの母液中のビスフェノールAの溶解度を増加させ、晶析収率を低下させるが、低温に過ぎるとスラリーの粘度増大による配管輸送が困難になり、共に好ましくない。

【0010】上記晶析槽の温度操作は前記間接冷却法に相当するが、蒸発晶析による直接冷却法をとる場合は、スラリーの母液中の水分は可及的に少ない方がよいが、多くとも5～15重量%程度であり、それ以下が好ましい。水分の上昇は、スラリーの母液へのビスフェノールAの溶解度の増大につながるので水分量は少ないほど好ましい。この直接冷却法をとる場合は上記水分を0重量%に近づけることは困難であるが、前記間接冷却法の場合は水分を0重量%に近づけ、ビスフェノールAの溶解ロスを最小限に抑えることも可能である。晶析槽に導入されてきた不純物の濃度はスラリー粘度やビスフェノールAのフェノール付加物結晶の性状に影響を与える重要な要素であるが、この付加物の結晶化を阻害しない範囲であれば特に制約されない。勿論0重量%またはこれに近いほうが最も好ましいが、通常は多くとも総量で50重量%、好ましくは30重量%以下に管理されることが望ましい。

【0011】上記晶析工程を経て得られる、ビスフェノールAのフェノール溶液である母液及びビスフェノールAのフェノール付加物結晶からなるスラリー溶液は固液分離工程に供給される。この工程において使用される固液分離機器としては通常使用されるものであれば特に制限されないが、ベルトフィルター、ドラムフィルター、トレイフィルター、遠心分離器等が使用される。これら

のフィルター表面には濾布に代表されるシート状濾材が設けられているものが好ましい。もっとも、微細径の貫通孔からなる金属製またはセラミック製多孔体も好ましく使用される。上記のごとく、固液分離機器の種類としては特に限定されるものではないが、固液分離され、生成した結晶層表面に洗浄液をふりかけることができ、該結晶層を洗浄することができるタイプのものが望ましい。結晶層の表面や結晶層間等、結晶の外側に存在する不純物や微量の酸触媒を可能な限り除去することができるからである。固液分離操作は公知の方法がそのまま採用でき、重力、減圧力、遠心力、毛細管現象を利用する表面張力等の分離力が使用できる。

【0012】固液分離機器のフィルター表面に濾過されて堆積された、ビスフェノールAのフェノール付加物結晶を主成分とする固体成分は洗浄液による洗浄に付される。洗浄液としては、フェノール、水、水-フェノール混合液またはこれらにビスフェノールAが溶解された溶液も好ましく使用される。しかし、洗浄操作は被洗浄物の再溶解を伴いやすいので、この溶解ロスを最小限に抑える目的からも、ビスフェノールAの飽和又は飽和に近いフェノール溶液が好ましく使用できる。なお、濾材に結晶が目詰まりを起こしたときは、連続的、断続的、または定期的に洗浄操作を施す必要があるが、この場合は上記各種洗浄液が使用され、溶解力が必要な場合はフェノール、水、水-フェノール混合液が使用されるが、溶解する必要がないときは、前記溶解力の低いビスフェノールAの飽和フェノール溶液等を噴射することでも同等の効果を得ることができる。洗浄液としては、特に調製する必要はなく、本発明においては後に述べるごとく、再溶解、再結晶、再固液分離を行うので、その固液分離工程で得られる母液が好ましく使用でき、特に直後の固液分離工程における母液の使用が最も効率的で好ましい。洗浄工程で使用される洗浄液の量は多い方が、洗浄効率の点で良いことは当然であるが、結晶の再溶解ロス、洗浄液の循環、回収、再使用の観点から自ずと上限があり、通常は、重量基準で結晶量の0.1～1.0倍程度が最も効率的である。

【0013】本発明においては最初の固液分離工程で得られたビスフェノールAのフェノール付加物結晶は、従来法と異なり再度、溶解工程、晶析工程、固液分離工程の少なくとも1回の繰り返し工程に移される。これら工程の繰り返しによりビスフェノールAのフェノール付加物結晶内に取り込まれた不純物が順次減少して行く。この再溶解操作の溶解液としては前記固液分離工程において使用される洗浄用液即ち、フェノール、水、水-フェノール混合液の他ビスフェノールAの飽和フェノール溶液と同じものが使用できる。この場合、ビスフェノールAのフェノール飽和溶液は本来溶解能力はないわけであるが、加熱して使用すれば再溶解力も生じ、しかも晶析時にはビスフェノールAの溶解ロスも少ないので効率的

である。全工程的には、本発明のように多段的に晶析操作の繰り返しを行う場合、ここに使用される溶解液としては直後の工程またはそれに近い後段における固液分離工程で得られる母液あるいは該固液分離工程における結晶洗浄液を用いるのが最も効率的である。

【0014】結晶の再溶解は上述のようにして行われるが、再晶析、再固液分離、再々溶解に使用される方法、条件、装置等は最初の晶析、固液分離、再溶解に使用された方法、条件、装置等がそのまま使用できる。なお、上記の最初の固液分離工程で母液として回収される不純物や残留酸触媒を含む液は一部アルカリ分解処理をし、不純物を少なくして最初のアセトン-フェノール反応溶媒として循環使用される。このように固液分離による母液の戻り先としては上記前段階または前々段階の再溶解工程、再固液分離の洗浄工程の他、アセトン-フェノール反応工程、脱触媒工程、未反応物回収工程、濃縮工程のいずれでもよく、脱触媒工程の上流に戻した場合には循環使用時の濃縮に基づく残留触媒濃度の上昇が抑制できるという利点がある。また、母液の循環使用の場合、不純物や残留酸触媒の濃縮化を防止するために、この循環流の一部を系外に排出するバージ流を作り、別途処理することが効率的であり、適宜採用され得る。経済的にはこのバージ流中に含まれるビスフェノールAを回収するのが望ましく、回収方法としては晶析、蒸留、開裂反応による分解等がある。またこれらの操作を組み合わせることで回収率の向上を図ることも可能である。

【0015】次に、本発明にかかる製造方法を工程図で説明する。図1は本発明にかかる高純度ビスフェノールA製造方法の1例を示す2段晶析の工程図である。各ブロックは各工程を示し、矢印は各工程間の物質移動または操作の流れを示し、カッコ内は各種分離工程で分離された液体及びその使用目的を示す。反応(1)の工程では酸触媒存在下にフェノールとアセトンの反応が行われ、反応生成物は次の濃縮(1)の工程に移り、ここで不純物、上記酸触媒に塩酸を使用した場合はその塩酸、水その他フェノール等の蒸発による濃縮がおこなわれ、晶析(1)の行われる晶析槽に溶液またはスラリーとしてフィードされる。晶析操作が終了後固液分離

(1)の工程でビスフェノールAのフェノール付加物結晶が母液から分離され、再分散(1)の工程に移る。

【0016】分散工程及びその後の固液分離工程は必要に応じて採られる工程であり、結晶を溶解することは目的とせず、主としてその表面に付着する不純物を除去することが目的であり、高純度ビスフェノールの製造という本発明の本質的目的は一層効果的に達成される。勿論、このような不純物除去なしに所望の製品純度が達成されるならば、直ちに結晶の再溶解に移される。分散されたビスフェノールAのフェノール付加物結晶は固液分離(2)工程で固液分離(1)の工程同様に、より高純度の結晶が母液から分離され、次の溶解(1)の工程に

移動され、ここで溶解され、結晶中の不純物は溶媒中にも分散され、この状態で続く再晶析(1)の工程において再晶析操作を受ける。この晶析はより高純度の状態で行われることになる。再晶析後、次の固液分離(3)の工程に移り、前記同様に結晶は母液と分離され、該結晶は溶融(1)の工程でビスフェノールAのフェノール付加物は該付加物の分解温度まで加熱される。ただしこの溶融工程では通常は該分解を防ぐため加圧下に行われ、次の脱フェノール(1)工程に移った後にフェノールはビスフェノールAから分離されるが、ビスフェノールAは造粒(1)工程で製品または中間製品としてのペレットにされて排出される。

【0017】次に、固液分離の各工程で生じた母液の流れについて説明する。しかし、この流れは本発明の範囲を限定するものではない。固液分離(1)の工程で得られた母液はアルカリ(NaOH)処理された後、反応(1)の工程に戻されて再使用される。固液分離(2)の工程で得られた母液は固液分離(1)の工程の洗浄液として使用され、固液分離(3)の工程で分離された母液は再分散(1)及び固液分離(2)の各工程の洗浄液として再使用される。一方、濃縮(1)で蒸発されて得られたフェノール(またはフェノール水)は溶解(1)の溶媒、固液分離(3)の洗浄液または反応(1)の工程で原料として使用される。その他、この反応(1)の原料としては、溶融、脱フェノールの工程で分離してきたフェノールも有効に利用される。

【0018】上記の説明では、固液分離(3)の工程後直ちに結晶の溶融工程に入ったが、本発明はこれに限定されないことは当然であり、再度、溶解(1)再晶析(1)固液分離(3)の工程を繰り返してもよい。

【0019】図2は従来のビスフェノール製造工程を示すものである反応(11)の工程の反応生成物は濃縮工程(11)に移り、ここで不純物、触媒の塩酸、水その他フェノール等の蒸発による濃縮がおこなわれるが、使用された触媒の完全または可及的少量まで除去することは困難であるため、中和(11)の工程で中和され、全体は晶析(11)の工程に移される。このようにして得られたスラリーは固液分離(11)の工程で結晶と母液に分離され、結晶は溶融(11)工程で溶融され、続く脱フェノール(11)工程でビスフェノールAとフェノールに分離された後、ビスフェノールAは造粒で製品または中間製品となる。濃縮(11)工程及び固液分離(11)工程で得られた母液は反応(11)の工程に返されて再利用される。また脱フェノール(11)工程で分離されたフェノールは固液分離(11)工程の洗浄液に使用される。

【0020】次に、実施例により本発明を説明する。

#### 【実施例】

(実施例) フェノールとアセトンを混合し、これに塩酸を加えて65℃で4時間縮合反応を行った。反応生成液

を蒸留し、塩酸と水と若干のフェノールを塔頂から回収

|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| ビスフェノールA              | 32.0重量%   |
| ビスフェノールAの異性体 (o, p 体) | 25000 ppm |
| その他の不純物               | 11000 ppm |
| フェノール                 | 64.4重量%   |

このビスフェノールAのフェノール溶液を55℃まで冷却した状態で2時間放置した。溶液はビスフェノールAのフェノール付加物を含むスラリー状態になっていた。これを濾過器で吸引濾過し、得られた結晶をフェノールで洗浄して、結晶サンプル(イ)を作成した。結晶サン

|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| ビスフェノールAの異性体 (o, p 体) | 1200 ppm  |
| その他の不純物               | 520 ppm   |
| 溶解色                   | 80 (APHA) |

【0021】上記結晶サンプル(イ)を作成する過程で得られたビスフェノールAのフェノール付加物結晶100gにフェノール100gを加え95℃に加熱して溶解した。このビスフェノールAのフェノール溶液を55℃まで冷却した状態で2時間放置したところ、該溶液はビスフェノールAのフェノール付加物結晶を含むスラリー

|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| ビスフェノールAの異性体 (o, p 体) | 180 ppm   |
| その他の不純物               | 100 ppm   |
| 溶解色                   | 10 (APHA) |

【0022】(熱劣化テスト) 実施例で得られた2種類のビスフェノールAのサンプル(イ)(ロ)をそれぞれ180℃で3時間加熱した。加熱後のビスフェノールAの

| サンプル                            | (イ)  | (ロ) |
|---------------------------------|------|-----|
| ビスフェノールAの異性体 (o, p 体) の増加 (ppm) | 200  | 50  |
| その他の不純物の増加 (ppm)                | 9700 | 120 |
| 溶解色の増加 (APHA)                   | 220  | 40  |

【0023】

【発明の効果】フェノールとアセトンに酸触媒の存在下に反応させて得られる反応液を精製して得られるビスフェノールAのフェノール付加物結晶からは直ちには高純度のビスフェノールAは得られないが、この付加物結晶を分離後、再溶解、再晶析、再固液分離を1ないし複数回繰り返すと、ビスフェノールAのフェノール付加物結

した。塔底物の組成を以下に示す。

ブル(イ)を165℃で溶解し、減圧下でフェノールを留去してビスフェノールAを得た。このビスフェノールAの不純物濃度と色相(ハーゼン色数のAPHA No. で表示)を以下に示す。

状態になっていた。これを吸引濾過し、得られた結晶をフェノールで洗浄して、結晶サンプル(ロ)を作成した。結晶サンプル(ロ)を165℃で溶解し、減圧下でフェノールを留去してビスフェノールAを得た。このビスフェノールAの不純物濃度と色相を以下に示す。

不純物濃度と色相を測定し、加熱前後の差(変化)を求めた。

晶から高純度のビスフェノールAが得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる製造方法の一例の工程図である。

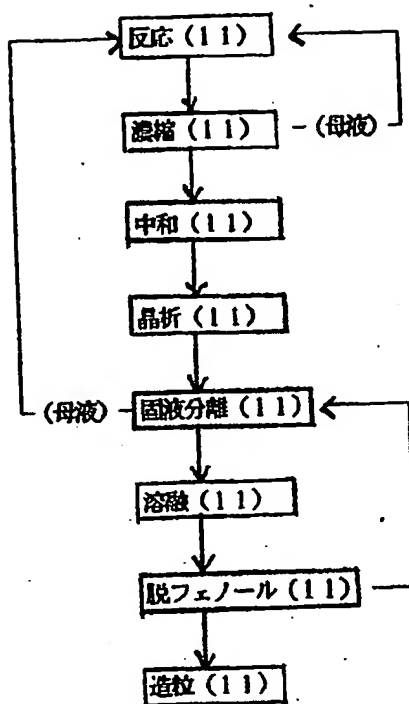
【図2】従来の製造方法の一例の工程図である。

```
graph TD; A[反応(1)] --> B[濃縮(1)]; B --> C[晶析(1)]; C --> D[固液分離(1)]; D -- "(母液)" --> E[再分散(1)]; D -- "(母液)" --> F[固液分離(2)]; E --> F; F -- "(母液)" --> G[溶解(1)]; F -- "(母液)" --> H[再晶析(1)]; G --> H; H --> I[固液分離(3)]; I -- "(母液)" --> J[溶解(1)]; I -- "(母液)" --> K[脱フェノール(1)]; J --> K; K --> L[造粒(1)]; K -- "アルカリ分解" --> A; K -- "(洗浄用液)" --> E;
```

The flowchart illustrates the manufacturing process for a polystyrene resin composition. The process begins with a reaction step (反応(1)), followed by concentration (濃縮(1)), crystallization (晶析(1)), and solid-liquid separation (固液分離(1)). The mother liquor (母液) from the first separation is recycled to the re-dispersing step (再分散(1)) and the second solid-liquid separation (固液分離(2)). The mother liquor from the second separation is recycled to the dissolution (溶解(1)) and re-crystallization (再晶析(1)) steps. The process then continues with a third solid-liquid separation (固液分離(3)), followed by dissolution (溶解(1)), dephenylation (脱フェノール(1)), and granulation (造粒(1)). The mother liquor from the third separation is recycled to the dissolution step and the dephenylation step. The dephenylation step also produces an alkali solution (アルカリ分解) that is recycled to the initial reaction step, and a cleaning liquid (洗浄用液) that is recycled to the re-dispersing step.



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 竹上 敬三  
東京都中央区佃二丁目17番15号 月島機械  
株式会社内

(72)発明者 須田 英希  
東京都中央区佃二丁目17番15号 月島機械  
株式会社内